

= FR 239 45 84  
= US 4251 441

51

Int. Cl. 2:

**C 09 B 29/32**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 09 B 67/00

C 08 J 3/20

C 09 D 5/00

D 21 H 1/46

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DE 27 27 531 B 1**

**Patentamt**

# Auslegeschrift **27 27 531**

11

21

22

23

24

Aktenzeichen: **P 27 27 531.6-43**

Anmeldetag: **18. 6. 77**

Offenlegungstag: **—**

Bekanntmachungstag: **21. 12. 78**

31

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

**Gemische aus Azoverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihrer Verwendung**

71

Anmelder:

**Hoechst AG, 6000 Frankfurt**

72

Erfinder:

**Frölich, Heinrich, Dipl.-Chem. Dr., 6272 Niedernhausen;  
Hunger, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 6233 Kelkheim**

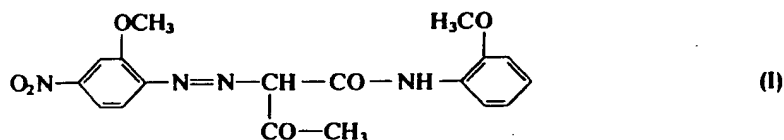
55

**Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
Nichts ermittelt**

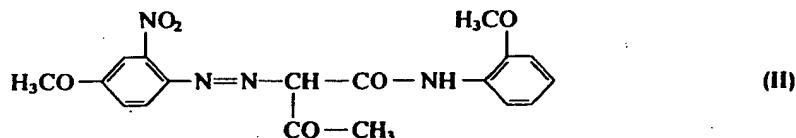
**DE 27 27 531 B 1**

## Patentansprüche:

1. Gemische aus 75 bis 85 Gewichtsprozent der Verbindung der Formel I



und 25 bis 15 Gewichtsprozent der Verbindung der Formel II

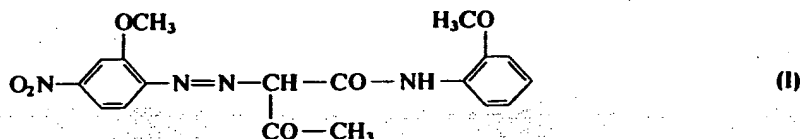


2. Verfahren zur Herstellung der Gemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,75–0,85 Moläquivalente 5-Nitro-2-amino-anisol und 0,25–0,15 Moläquivalente 3-Nitro-4-amino-anisol diazotiert und auf 2-Acetoacetyl-amino-anisol kuppelt.

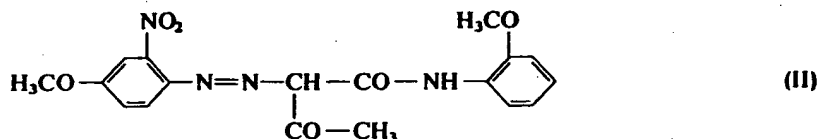
3. Verwendung der Gemische nach Anspruch 1 als Pigment.

4. Verwendung der Gemische nach Anspruch 1 zum Färben und Bedrucken von Papier, Kunststoffen, natürlichen und synthetischen Harzen, Kautschuk, Viskoseseside, Zelluloseestern bzw. -äthern, Polyolefinen, Polyurethanen, Polyacrylnitril oder Polyglykolteterephthalaten sowie zur Herstellung von Druckfarben, Lackfarben oder Dispersionsanstrichfarben.

Gegenstand der Erfindung sind Gemische aus 75 bis 85 Gewichtsprozent der Verbindung der Formel I



und 25 bis 15 Gewichtsprozent der Verbindung der Formel II



Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung der genannten Gemische, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man 0,75–0,85 Moläquivalente 5-Nitro-2-amino-anisol und 0,25–0,15 Moläquivalente 3-Nitro-4-amino-anisol diazotiert und auf 2-Acetoacetyl-amino-anisol kuppelt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der genannten Gemische als Pigment, insbesondere zum Färben und Bedrucken von Papier, Kunststoffen, natürlichen und synthetischen Harzen, Kautschuk, Viskoseseside, Zelluloseestern bzw. -äthern, Polyolefinen, Polyurethanen, Polyacrylnitril oder Polyglykolteterephthalaten sowie zur Herstellung von Druckfarben, Lackfarben oder Dispersionsanstrichfarben.

Die erfindungsgemäßen Gemische sind erhältlich durch intensives Vermischen der Komponenten im angegebenen Mischungsverhältnis, vorteilhaft jedoch durch die sogenannte Mischkupplung. Hierzu werden die vorstehend genannten Amine getrennt oder

vorzugsweise gemeinsam nach üblichen Methoden diazotiert und vorteilhaft in Gegenwart von nichtionischen, kationischen, amphoteren und vorzugsweise anionischen grenzflächenaktiven Mitteln auf 2-Acetoacetyl-amino-anisol gekuppelt.

Bevorzugt werden zur Verbesserung der Dispergierbarkeit alkalilösliche harzartige Produkte zugesetzt, z. B. Kolophoniumharze, polymere Kolophoniumharze, Harzseife, chemisch modifizierte Kolophoniumharze, wie Kolophonium-Maleinatharze, Alkydharze und andere Kohlenwasserstoffharze aus Syntheseprozessen mit höherer Säurezahl oder Kombinationen solcher Harze untereinander. Diese Harze können im Verfahrensprodukt mit freien, zur Salzbildung fähigen Gruppen vorliegen oder teilweise oder völlig in Form von Salzen, beispielsweise mit Erdalkalimetallionen. Es kann auch von Vorteil sein, die Kupplung in Gegenwart eines feinverteilten unlöslichen Materials durchzuführen, beispielsweise von Erdalkalisulfaten und -karbona-

ten, Tintandioxid oder Tonmineralien sowie auch in Gegenwart sehr feinverteilter organischer Kunststoffmaterialien.

Die erfindungsgemäßen Gemische zeichnen sich durch hohe Farbstärke, hohen Glanz, sehr gute Lasur sowie gute rheologische Eigenschaften aus. Die erfindungsgemäßen Gemische stellen ein reines grünstichiges Normalgelb dar, sind aber rotstichiger gelb als die Komponente der Formel I. Farbstärke und Farbton sind dem in der Druckindustrie in großem Umfang eingesetzten Pigmentgelb 12 sehr ähnlich, zeichnen sich demgegenüber jedoch durch eine deutlich verbesserte Lichtechtheit sowie durch höhere Transparenz, höheren Glanz und bessere Fließfähigkeit in Bindemittelsystemen aus. Analogen Gemischen, die unter Einsatz von 3-Nitro-4-amino-anisol und 4-Chlor-2-nitro-anilin als Diazokomponente erhältlich sind, sind die erfindungsgemäßen Gemische durch ihre überraschend hohe Farbstärke überlegen.

In den folgenden Beispielen beziehen sich Prozentangaben auf das Gewicht, wenn nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1

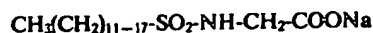
28,6 g 5-Nitro-2-amino-anisol und 5 g 3-Nitro-4-amino-anisol werden in einem Gemisch von 61,5 g 31prozentiger Salzsäure und 21 g Wasser in die Hydrochloride übergeführt und bei 0–10°C mit 34,5 g 40prozentiger Natriumnitritlösung diazotiert.

43,1 g Acetessigsäure-o-anisidid werden in 600 g Wasser und 40,7 g 33%iger Natronlauge bei Raumtemperatur gelöst und diese Lösung mit einer Lösung eines anionischen Dispergiermittels versetzt, das 3 g des Natriumsalzes des Disodecyl-esters der Sulfobbernsteinsäure enthält. Darauf wird das Acetessigsäure-o-anisidid aus der Lösung bei 15°C durch Zugabe von 23,1 g Eisessig zu einer feinen Suspension gefüllt und nach Erhöhen des pH-Wertes auf 6,5 durch kontinuierliche Zugabe der geklärten Diazoniumsalzlösung innerhalb 1 Stunde gekuppelt. Die Suspension des Kupplungsprodukts wird darauf neutral gestellt und mit einer Lösung von 5,6 g eines polymeren Kolophonharzes in 30 g Wasser und 2 g 33%iger Natronlauge versetzt, auf 90°C erhitzt, bei dieser Temperatur mit einer Lösung von 2 g Calciumchlorid versetzt und die Temperatur 1 Stunde bei 90°C gehalten. Durch Verdünnen mit kaltem Wasser wird dann auf 70°C abgekühlt und das fertige Pigment abgesaugt, gewaschen, getrocknet und gemahlen.

#### Beispiel 2

43,1 g Acetessigsäure-o-anisidid werden wie in Beispiel 1 beschrieben in Wasser und Natronlauge gelöst und die Lösung nach Zugabe von 2 g Kieselgur durch Filtration geklärt. Die geklärte Lösung wird dann mit einer wässrigen Emulsion versetzt, die 3,6 g eines Gemisches aus einem Mineralöl vom Kp 180–330°C

und einem Salz der Formel



enthält. Darauf wird die Kupplungskomponente bei 15°C mit 23,1 g Eisessig zu einer feinteiligen Suspension ausgefällt. Nach Erhöhen des pH-Wertes auf 6,5 wird mit einer entsprechend Beispiel 1 hergestellten Diazoniumsalzlösung innerhalb von 1 Stunden gekuppelt. Man rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur nach, versetzt darauf mit einer warmen Lösung aus 3,5 g Kolophonium und 31 g eines Kolophonium-Maleinatharzes mit einer Säurezahl 280–310 in 15 g Wasser und 3,4 g 33%iger Natronlauge und heizt in 45 Minuten auf 70°C, rührt 30 Minuten bei dieser Temperatur nach und arbeitet zum Pigment auf wie in Beispiel 1 beschrieben.

#### Beispiel 3

43,1 g Acetessigsäure-o-anisidid werden wie in Beispiel 2 beschrieben gekuppelt. Direkt nach der Kupplung gibt man zur Suspension des Kupplungsprodukts 0,9 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Form verdünnter Schwefelsäure und streut danach 2 g kristallisiertes Bariumchlorid ein. Darauf wird 1 Stunde nachgerührt und weiter nach Beispiel 2 verfahren.

#### Beispiel 4

25,2 g 5-Nitro-2-amino-anisol und 8,4 g 3-Nitro-4-amino-anisol werden wie in Beispiel 1 beschrieben diazotiert und mit 43,1 g Acetessigsäure-o-anisidid gekuppelt und zum fertigen Pigment weiter behandelt. Das erhaltene Pigment ist rotstichiger gelb als das nach Beispiel 1 erhaltene, zeichnet sich aber sonst durch ähnlich gute Eigenschaften aus.

#### Beispiel 5

20 g des nach Beispiel 1 erhaltenen Pigmentpulvers werden auf einem Dreiwalzenstuhl in 113 g eines handelsüblichen Buchdruck/Offsetdruck-Firnis dispergiert und mit einer Farbaufgabe von 1,5 g/m<sup>2</sup> auf Kunstdruckpapier angedruckt. Man erhält einen gelben Druck von sehr hoher Farbstärke etwa im Farbton von Pigmentgelb 12 mit hervorragendem Glanz, sehr guter Lasur und einer Lichtechtheit, die die von Pigmentgelb 12 deutlich übertrifft. Die erhaltene Druckpaste zeichnet sich durch sehr gute Fließfähigkeit aus.

#### Beispiel 6

Stellt man analog Beispiel 1 aus 33,6 g 5-Nitro-2-amino-anisol und 43,1 g Acetessigsäure-o-anisidid das Pigment der Konstitution I und entsprechend mit 33,6 g 3-Nitro-4-aminoanisol und 43,1 g Acetessigsäure-o-anisidid das Pigment der Konstitution II her und mischt die beiden Pigmente intensiv im Molverhältnis 0,85 : 0,15, indem man die gepulverten Pigmente 16 Stunden auf einem Rolltisch vermischt, so erhält man ein Pigmentpulver mit etwa den gleichen Eigenschaften, wie es nach Beispiel 1 erhalten wird.